

10/535413
PCT/JP 03/14877

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

21.11.03

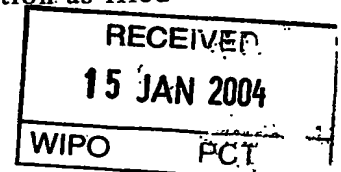
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 1 月 2 2 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 3 9 9 0 6
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 2 - 3 3 9 9 0 6]

出 願 人 日 本 水 産 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):



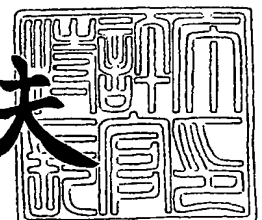
PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

BEST AVAILABLE COPY

2 0 0 3 年 1 2 月 2 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 1 0 7 1 8 9

【書類名】 特許願

【整理番号】 NI-P14-15

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 C07C 57/03
C07C 69/587
A23C 9/152
A23C 1/03

【発明者】

【住所又は居所】 東京都八王子市北野町 5 5 9 - 6 日本水産株式会社
中央研究所内

【氏名】 土居崎 信滋

【発明者】

【住所又は居所】 東京都八王子市北野町 5 5 9 - 6 日本水産株式会社
中央研究所内

【氏名】 郡山 剛

【発明者】

【住所又は居所】 東京都八王子市北野町 5 5 9 - 6 日本水産株式会社
中央研究所内

【氏名】 岡野 淳

【特許出願人】

【識別番号】 000004189

【氏名又は名称】 日本水産株式会社

【代理人】

【識別番号】 100102314

【弁理士】

【氏名又は名称】 須藤 阿佐子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 044152

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9902251

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 酸化安定性が向上された高度不飽和脂肪酸またはそのエステルおよびそれを含有する食品

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 セサモール、ならびに、アスコルビン酸またはそのエステルを必須成分として含有する高度不飽和脂肪酸またはそのエステルの抗酸化剤。

【請求項 2】 アスコルビン酸エステルがアスコルビン酸パルミテート、アスコルビン酸ステアレート of the いずれか 1 種以上を含有するものである請求項 1 の抗酸化剤。

【請求項 3】 高度不飽和脂肪酸がエイコサペンタエン酸、ドコサヘキサエン酸のいずれか 1 種以上を含有する脂肪酸である請求項 1 または 2 の抗酸化剤。

【請求項 4】 高度不飽和脂肪酸のエステルが高度不飽和脂肪酸を構成成分として含有するモノグリセライド、ジグリセライド、トリグリセライドのいずれかである請求項 1、2 または 3 の抗酸化剤。

【請求項 5】 さらに、トコフェロールを含有する請求項 1 ないし 4 いずれかの抗酸化剤。

【請求項 6】 セサモール、ならびに、アスコルビン酸またはそのエステルを添加することにより酸化安定性が向上された高度不飽和脂肪酸またはそのエステル。

【請求項 7】 アスコルビン酸エステルがアスコルビン酸パルミテート、アスコルビン酸ステアレート of the いずれか 1 種以上を含有するものである請求項 6 の高度不飽和脂肪酸またはそのエステル。

【請求項 8】 高度不飽和脂肪酸がエイコサペンタエン酸、ドコサヘキサエン酸のいずれか 1 種以上を含有する脂肪酸である請求項 6 または 7 の高度不飽和脂肪酸またはそのエステル。

【請求項 9】 高度不飽和脂肪酸のエステルが高度不飽和脂肪酸を構成成分として含有するモノグリセライド、ジグリセライド、トリグリセライドのいずれかである請求項 6、7 または 8 の高度不飽和脂肪酸またはそのエステル。

【請求項 10】 さらに、トコフェロールを添加する請求項 6 ないし 9 いず

れかの高度不飽和脂肪酸またはそのエステル。

【請求項 11】 請求項 6 ないし 10 いずれかの高度不飽和脂肪酸またはそのエステルを含有する食品。

【請求項 12】 請求項 6 ないし 10 いずれかの高度不飽和脂肪酸またはそのエステルを含有する育児用調製乳。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高度不飽和脂肪酸を多く含む油脂の酸化安定性向上の技術に関する。詳細には、本発明はセサモール (3,4-methylenedioxyphenol) およびアスコルビン酸誘導体を含有する不安定な高度不飽和脂肪酸を多く含む油脂等、例えば精製魚油の抗酸化剤、それを添加して得られる酸化安定性が向上された油脂等、およびそれを含有する食品に関する。

【0002】

本発明において高度不飽和脂肪酸とは、二重結合を 4 個以上有する脂肪酸である。本発明において酸化とは低温でおこる油脂の自動酸化を意味しており、加水分解や高温（フライ時等）による熱酸化とは異なる。

【0003】

【従来技術】

近年、油脂類、特に高度不飽和脂肪酸を含有する油脂類に生理的作用があることが知られるようになり、健康指向から、食品や飼料への添加用等として広く利用されるようになってきた。しかし、高度不飽和脂肪酸を含有する油脂類は酸化安定性が低いために、食品、飼料等へ添加する際、その製造過程におけるわずかな酸化によっても臭いが発生するなどの理由から、例えば、工場で精製魚油を使用する際には、使用後に残った精製魚油の缶に窒素ガスを封入してから密閉する必要がある等、油脂の取り扱いには種々の配慮が必要であり、その使用、例えば製品の種類、流通温度、添加量等には自ずと制限があった。

【0004】

不飽和脂肪酸を含有する油脂類の需要は高まる一方であり、その取り扱いを含

めた酸化安定性の問題は厳密な意味で解決することが強く望まれている。これら油脂における酸化安定性向上の態様のひとつに粉末化がある。安定な油脂粉末を得るために油脂をマイクロカプセル中に封入して粉末化したり、サイクロデキストリンによって油脂を包装して粉末化する方法などが採用されている。しかし、製造作業が煩雑で生産性が悪く、また保存中等にカプセルの破壊事故が発生したり、食品、飼料等として使用し得るカプセルの種類が限られる等の問題がある。

【0005】

また、従来から、油脂の酸化安定性を向上させるために抗酸化剤を添加することがよく行われている。その場合、複数の抗酸化剤を組み合わせたり、抗酸化剤とリン酸、クエン酸、アスコルビン酸のようなシネルギストとを添加することで抗酸化性が向上することも知られている。ところが、魚油のように非常に酸化安定性の悪い油脂の場合では、一般に考えられる抗酸化剤、シネルギストの組み合わせだけでは酸化安定性の向上に限界があった。

【0006】

セサモールは食品添加物としてみとめられている油脂類および油脂を含む食品用の酸化防止剤であるが、魚油のように非常に酸化安定性の悪い油脂では効果が無いと報告されており（非特許文献1参照）、魚油の酸化安定性向上のためには使用されていない。

また、アスコルビン酸またはアスコルビン酸誘導体は食品添加物として認められている油脂類および油脂を含む食品用の酸化防止剤であるが、魚油のように非常に酸化安定性の悪い油脂では単独では効果が無く、相乗効果の認められるトコフェロールとの組合せにおいても効果は充分でない（図面2、4参照）。

【0007】

油脂の酸化防止のために、種々の抗酸化剤を組み合わせることが試みられている。例えば、特許文献1には没食子酸、水溶性抗酸化剤および油溶性抗酸化剤を親油性乳化剤で油中水型に乳化してなる親油性酸化防止剤が記載されている。水溶性抗酸化剤としてビタミンC、クエン酸、クロロゲン酸およびその誘導体、糖アミノ反応物、プロアントシアニジン、フラボン誘導体、茶抽出物、ブドウ種子抽出物およびルチンが、また、油溶性抗酸化剤としてトコフェロール、

アスコルビン酸パルミテート、セサモール、 γ -オリザノールが例示されている。

【0008】

非特許文献2, 3には植物油脂中のトコフェロールの熱分解に対する各種抗酸化剤の効果が比較検討されている。その中に、セサモールとアスコルビン酸エステルを使用する例も記載されている。本文献ではトコフェロールの熱分解を油脂の熱酸化の指標にしているが、本文献における高温加熱時の油脂の酸化（熱酸化）と我々が問題にしている室温等に保存したときに発生する酸化（自動酸化）とは同じ酸化とはいえ違いがあり（非特許文献3、4）、また、抗酸化剤自体も熱に安定なものと不安定なものなどそれぞれ特質があり、熱酸化と自動酸化における効果は異なってくる。さらに非特許文献3では加熱大豆油のようにトコフェロールの残量が高いのに油脂の酸化を示す指標のアニシジン価が高いものがあるなど、トコフェロールの残量が油脂の熱酸化を直接的に示しているとは認められない結果も存在している。また、これら文献においてセサモールとアスコルビン酸ステアレートの併用は、他の抗酸化剤を併用したものとは比べて格別優れた効果を示しているわけではない。

【0009】

ドコサヘキサエン酸（DHA）やエイコサペンタエン酸（EPA）は、乳児の脳や網膜の発達や記憶学習能に重要な働きをしている事、母乳中にこれらの脂肪酸が含まれている事から、育児用調製乳にはドコサヘキサエン酸、エイコサペンタエン酸を含有する魚油が添加され市販されている。また、アラキドン酸は発育に重要な働きをしている事、母乳中に含まれている事から、育児用調製乳にアラキドン酸を添加する試みがなされている（特許文献2、3）。

【0010】

【特許文献1】

特開2002-142673号公報

【特許文献2】

特開平9-285267号公報

【特許文献3】

特許第 2697834 号公報

【非特許文献 1】

日本油脂株式会社、DHA 高度精製抽出技術開発事業 平成 4-8 年度結果概要 (DHA 高度精製抽出技術研究組合) P 74-79 (2002)

【非特許文献 2】

日本栄養・食糧学会誌、44 (6) p. 493-498 (1991)

【非特許文献 3】

日本栄養・食糧学会誌、45 (3) p. 291-295 (1992)

【非特許文献 4】

日本栄養・食糧学会誌、45 (3) p. 285-290 (1992)

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、高度不飽和脂肪酸を多く含む油脂、例えば、魚油等の水産動物油の酸化安定性を向上させることを課題とする。

本発明は、高度不飽和脂肪酸またはそのエステルの抗酸化剤を提供することを課題とする。また、本発明は、酸化安定性が格段に向上した高度不飽和脂肪酸またはそのエステルを提供することを課題とする。さらにまた、それを含有した食品を提供することも課題とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、油脂 (高度不飽和脂肪酸を多く含む油脂、例えば、魚油等の水産動物油) の酸化安定性を向上させるために種々検討を重ねた結果、セサモールとアスコルビン酸またはそのエステルを組み合わせることで、油脂の酸化安定性を格段に向上させることができることを見いだした。

【0013】

すなわち、本発明は、セサモール、ならびに、アスコルビン酸またはそのエステルを必須成分として含有する高度不飽和脂肪酸またはそのエステルの抗酸化剤を要旨とする。

【0014】

アスコルビン酸エステルは、アスコルビン酸パルミテート、アスコルビン酸ステアレート of the いずれか 1 種以上を含有するものが好ましく、高度不飽和脂肪酸は、エイコサペンタエン酸、ドコサヘキサエン酸 of the いずれか 1 種以上を含有する脂肪酸が好ましく、高度不飽和脂肪酸のエステルは、高度不飽和脂肪酸を構成成分として含有するモノグリセライド、ジグリセライド、トリグリセライド of the いずれかが好ましい。

その場合、本発明は、セサモール、ならびに、アスコルビン酸、アスコルビン酸パルミテート、アスコルビン酸ステアレート of the いずれか 1 種以上、を必須成分として含有する高度不飽和脂肪酸またはそのエステル、好ましくはエイコサペンタエン酸、ドコサヘキサエン酸 of the いずれか 1 種以上を含有する脂肪酸またはそのモノグリセライド、ジグリセライド、トリグリセライド of the いずれかの抗酸化剤を要旨とする。

【0015】

本発明は、セサモール、およびアスコルビン酸またはそのエステルに加えて、トコフェロールを含有する高度不飽和脂肪酸またはそのエステルの抗酸化剤を要旨とする。

その場合、本発明は、セサモール、ならびに、アスコルビン酸、アスコルビン酸パルミテート、アスコルビン酸ステアレート of the いずれか 1 種以上、ならびに、トコフェロール、を必須成分として含有する高度不飽和脂肪酸またはそのエステル、好ましくはエイコサペンタエン酸、ドコサヘキサエン酸 of the いずれか 1 種以上を含有する脂肪酸またはそのモノグリセライド、ジグリセライド、トリグリセライド of the いずれかの抗酸化剤をその態様として包含する。

【0016】

本発明は、上記の抗酸化剤を含有する高度不飽和脂肪酸またはそのエステルの態様を包含する。

すなわち、本発明は、セサモール、ならびに、アスコルビン酸またはそのエステルを添加することにより酸化安定性が向上された高度不飽和脂肪酸またはそのエステルを要旨とする。

【0017】

アスコルビン酸エステルは、アスコルビン酸パルミテート、アスコルビン酸ステアレート of のいずれか1種以上を含有するものが好ましく、高度不飽和脂肪酸は、エイコサペンタエン酸、ドコサヘキサエン酸 of のいずれか1種以上を含有する脂肪酸が好ましく、高度不飽和脂肪酸 of のエステルは、高度不飽和脂肪酸を構成成分として含有するモノグリセライド、ジグリセライド、トリグリセライド of のいずれかが好ましい。

その場合、本発明は、セサモール、ならびに、アスコルビン酸、アスコルビン酸パルミテート、アスコルビン酸ステアレート of のいずれか1種以上を添加することにより酸化安定性が向上された高度不飽和脂肪酸またはそのエステル、好ましくはエイコサペンタエン酸、ドコサヘキサエン酸 of のいずれか1種以上を含有する脂肪酸またはそのモノグリセライド、ジグリセライド、トリグリセライドを要旨とする。

【0018】

本発明は、セサモール、およびアスコルビン酸またはそのエステルに加えて、トコフェロールを添加することにより酸化安定性が向上された高度不飽和脂肪酸またはそのエステルを要旨とする。

その場合、本発明は、セサモール、ならびに、アスコルビン酸、アスコルビン酸パルミテート、アスコルビン酸ステアレート of のいずれか1種以上、ならびに、トコフェロール、を添加することにより酸化安定性が向上された高度不飽和脂肪酸またはそのエステル、好ましくはエイコサペンタエン酸、ドコサヘキサエン酸 of のいずれか1種以上を含有する脂肪酸またはそのモノグリセライド、ジグリセライド、トリグリセライド of のいずれかをその態様として包含する。

【0019】

また、本発明は、上記 of のいずれかの高度不飽和脂肪酸またはそのエステルを含有する食品を要旨とする。さらにまた、本発明は、上記 of のいずれかの高度不飽和脂肪酸またはそのエステルを含有する育児用調製乳を要旨とする。

すなわち、本発明は、セサモール、ならびに、アスコルビン酸、またはそのエステル、好ましくは、アスコルビン酸パルミテート、アスコルビン酸ステアレート of のいずれか1種以上、必要に応じてトコフェロール、を添加することにより酸化

安定性が向上された高度不飽和脂肪酸またはそのエステル、好ましくはエイコサペンタエン酸、ドコサヘキサエン酸のいずれか1種以上を含有する脂肪酸、またはそのエステル、より具体的にはそのモノグリセライド、ジグリセライド、トリグリセライドのいずれか、を含有する食品、または育児用調製乳を要旨とする。

【0020】

【発明の実施の形態】

本発明で対象にする高度不飽和脂肪酸またはそのエステルは、高度不飽和脂肪酸、高度不飽和脂肪酸の低級アルキルのエステル、高度不飽和脂肪酸を構成成分として含有するトリグリセライド等である。具体的には、エイコサペンタエン酸、ドコサヘキサエン酸などを多く含有する魚油等の水産動物油や、それをエステル化したエイコサペンタエン酸エチルエステル、ドコサヘキサエン酸エチルエステル等が例示される。また、高度不飽和脂肪酸とは不飽和度3以上の脂肪酸を意味する。不飽和度3以上の高度不飽和脂肪酸としては、 α -リノレン酸、アラキドン酸、エイコサペンタエン酸、ドコサヘキサエン酸などが例示される。また、本発明の高度不飽和脂肪酸類は、それら脂肪酸のメチルエステル、エチルエステル、トリグリセライド、ジグリセライド、モノグリセライド等のエステル型誘導体を含む。

【0021】

エイコサペンタエン酸は、炭素数20で二重結合5個をもつ不飽和脂肪酸の総称であるが、天然物としては二重結合の位置が5, 8, 11, 14, 17で、すべてシス形の直鎖5価不飽和n-3系脂肪酸を指す。ドコサヘキサエン酸は、4, 7, 10, 13, 16, 19位にシス二重結合をもつ炭素数22の直鎖ヘキサエン酸である。これらの天然物由来のEPA、DHAは、天然油脂、特にマグロ、カツオ、サバ、イワシ、タラ等の水産物油脂中にそれ自体として、あるいはそのグリセライド等の誘導体として含まれている。

【0022】

本発明は、上記不飽和度3以上の高度不飽和脂肪酸を含む油脂の原料であれば何でも使用できる。高度不飽和脂肪酸を含む油脂の原料とは、イワシ、サバ、サンマ、マグロ、カツオ等の海産魚、微生物由来の脂質、オキアミ、エビ等の甲殻

類、未精製の魚油、動植物油等、精製のあらゆる段階のものを原料とすることができる。

【0023】

上記不飽和度3以上の高度不飽和脂肪酸を含む油脂を、ウインタリング処理、酵素処理等で高度不飽和脂肪酸を濃縮することができる。または、上記不飽和度3以上の高度不飽和脂肪酸を含む油脂を脂肪酸またはアルコールとのエステル体とし、蒸留処理、尿素付加処理、カラム処理、酵素処理、超臨界二酸化炭素処理等を行い、高度不飽和脂肪酸を濃縮することができる。

【0024】

油脂の酸化はその風味、色沢を劣変し、栄養価値を低下するので、その酸化を防止することが食用油脂では重要である。食用油脂の酸敗にはその加水分解によるものと、酸化によるものとがある。酸化に伴う風味の劣変は酸化によって生じたヒドロペルオキシドの分解生成物によるもので、たとえば大豆油の酸化からプロピオンアルデヒド、2-ペンテナール、カプロンアルデヒド、アセトアルデヒド、クロトンアルデヒドなどが得られている。

【0025】

魚油が不快臭を有するのはその中の高度不飽和脂肪酸の酸化によるもので、酸化によって特有な生臭いにおいを発する。酸化による劣変は魚油のような高度不飽和脂肪酸を含有する油脂を含む食品に著しいが、飽和グリセライドの場合でも加水分解により脂肪酸が生成し味を損ねる。

【0026】

不飽和脂肪酸を含有する魚油、大豆油、アマニ油、ナタネ油などの精製油においては、酸化のごく初期においても不快臭を生じたり、色の劣化が生じることがある。この現象をモドリとよんでいる。脱色植物精製油の色相のモドリはビタミンEの酸化生成物、クロマン-5,6-キノンによるものといわれる。油脂の酸化に影響する因子としては脂肪酸組成、温度、光線の照射、金属あるいは金属セッケンなどの酸化促進物質などがあげられる。一般に植物油にはビタミンE、ゴッシポールのような天然の抗酸化剤が含まれているので、動物油に比べて酸化されにくい。

【0027】

油脂の酸化を防止するためにジブチルヒドロキシルエン (BHT)、ブチルヒドロキシアニソール (BHA)、没食子酸、没食子酸プロピル、トコフェロール類等が酸化防止剤として油脂類および油脂を含む食品用に認められている。

酸化防止剤は油脂の酸化の誘導期を延長するもので、油脂の過酸化価の上昇(酸素との結合反応)を抑制し、AOM (active oxygen method) の安定性を改良する点で有効である。

【0028】

本発明で用いるセサモールはゴマより高度に精製したものであるが、軽度に精製したセサモール以外のゴマ由来物質、ゴマリグナン類、トコフェロール類等を含有した物でもかまわない。または、化学的に合成された物でも良い。セサモールの添加量は特に制限は無いが、好ましくは0.1～5.0%の範囲である。本発明で用いるアスコルビン酸またはそのエステルは、アスコルビン酸や、アスコルビン酸パルミチン酸エステル、アスコルビン酸ステアリン酸エステル等のアスコルビン酸脂肪酸エステルを用いることができる。アスコルビン酸またはそのエステルの添加量は特に制限は無いが、好ましくは0.01～1.0%の範囲である。

【0029】

このセサモール及びアスコルビン酸誘導体を添加することにより酸化安定性を向上させた油脂は単独でも十分に酸化安定性に優れているが、他の抗酸化剤を併用しても構わない。併用出来る抗酸化剤としては、食品添加物に記載されているトコフェロール類、アオイ花抽出物、アズキ全草抽出物、アスペルギルステレウス抽出物、エチレンジアミン四酢酸カルシウム二ナトリウム、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム、エラグ酸、エリソルビン酸、エリソルビン酸ナトリウム、エンジュ抽出物、 γ -オリザノール、カテキン、カンゾウ油性抽出物、グアヤク脂、クエルセチン、クエン酸イソプロピル、クローブ抽出物、酵素処理イソクエルシトリン、酵素処理ルチン(抽出物)、酵素分解リング抽出物、ゴマ油不けん化物、コメヌカ油抽出物、コメヌカ酵素分解物、L-システイン塩酸塩、ジブチルヒドロキシルエン、食用カンナ抽出物、精油除去ウイキョウ抽出物、セイヨウワサビ抽出物、セサモリン、セージ抽出物、セリ抽出物、ソバ全草抽出物、単糖・

アミノ酸複合物、チャ抽出物、テンペ抽出物、ドクダミ抽出物、ナタネ油抽出物、生コーヒー豆抽出物、ノルジヒドログアヤレチック酸、ヒマワリ種子抽出物、ピメンタ抽出物、フェルラ酸、ブチルヒドロキシアニソール、ブドウ種子抽出物、ブルーベリー葉抽出物、プロポリス抽出物、ヘゴ・イチョウ抽出物、ヘスペレチン、ペパー抽出物、ハウセンカ抽出物、没食子酸、没食子酸プロピル、メラロイカ精油、モリン、ヤマモモ抽出物、ユーカリ葉抽出物、リンドウ根抽出物、ルチン酵素分解物、ルチン(抽出物)、ローズマリー抽出物や、海外で使用が認められている、チオジプロピオン酸、チオジプロピオン酸ジステアリル、没食子酸オクチル、没食子酸ドデシル、第三ブチルヒドロキノン等が上げられる。また、酸化安定性に優れた油脂（植物油脂等）と混合して使用することもできる。

【0030】

セサモールとアスコルビン酸またはそのエステルの高度不飽和脂肪酸またはそのエステルへの添加の順序は問わない。トコフェロールを添加する場合も同様である。実施例では、 δ -トコフェロール添加した精製魚油を用いているがこれに限定されない。

【0031】

【実施例】

以下に実施例を持って本発明を詳細に説明する。本願発明はこれら実施例によってなんら制限されない。

【0032】

実施例 1

精製魚油 1（EPA 8 重量%、DHA 22 重量%、 δ -トコフェロール 0.5 重量%添加）にセサモール（1.0 重量%）およびアスコルビン酸パルミチン酸エステル（0.01 重量%）を添加し、安定化油 1 を調製した。この安定化油 3 mL を 30 mL 褐色瓶にいれ密栓後、60℃にて保存を行い、2 日後のヘッドスペースの酸素濃度をガスクロマトグラフィーにて測定し、油脂が吸収した（油脂と反応した）酸素量を算出した。図 1 に結果を記した。この結果から、精製魚油にセサモールおよびアスコルビン酸パルミチン酸エステルを添加することにより酸素の吸収量が抑制されており、精製魚油の酸化安定性をおおきく向上させ

ることがわかる。

【0033】

比較例 1

精製魚油 1 (EPA 8 重量%、DHA 22 重量%、 δ -トコフェロール 0.5 重量%添加) にセサモール (1.0 重量%) またはアスコルビン酸パルミチン酸エステル (0.01 重量%) をそれぞれ単独で添加し、比較油 1、2 を調製した。この比較油を実施例 1 と同様の保存試験を行った。図 2 に結果を記した。この結果から、セサモール、または、アスコルビン酸パルミチン酸エステルを単独で添加しても効果は無く、実施例 1 のセサモールおよびアスコルビン酸パルミチン酸エステルの組合せが優れており、高い相乗効果が確認された。

【0034】

実施例 2

精製魚油 1 (EPA 8 重量%、DHA 22 重量%、 δ -トコフェロール 0.5 重量%添加) にセサモール (1.0 重量%) およびアスコルビン酸 (0.01 重量%) を添加し、安定化油 2 を調製した。この安定化油脂 4 mL を 30 mL 褐色びんにいれ密栓後、実施例 1 と同様の保存試験を行った。図 3 に結果を記した。この結果から、精製魚油にセサモール、アスコルビン酸を添加することにより酸素の吸収量が抑制されており、精製魚油の酸化安定性をおおきく向上させることがわかる。

【0035】

比較例 2

精製魚油 1 (EPA 8 重量%、DHA 22 重量%、 δ -トコフェロール 0.5 重量%添加) にアスコルビン酸 (0.01 重量%) を添加し、比較油 3 を調製し、実施例 2 と同様の保存試験を行った。図 4 に結果を記した。この結果から、精製魚油にアスコルビン酸を単独で添加しても効果は無く、実施例 2 のセサモール、アスコルビン酸の組合せが優れていることがわかる。

【0036】

実施例 3

精製魚油 1 (EPA 8 重量%、DHA 22 重量%、 δ -トコフェロール 0.

5重量%添加) にセサモールおよびアスコルビン酸パルミチン酸エステルを添加し、安定化油3～6を調製した。この安定化油を実施例2と同様の保存試験を8日間行った。図5に結果を記した。この結果から、精製魚油に添加するセサモール、アスコルビン酸パルミチン酸エステル量が増加することによって酸素の吸収量が抑制されており、精製魚油の酸化安定性をおおきく向上させることがわかる。安定化油3～6への抗酸化剤の添加量はそれぞれ、

安定化油3； δ -トコフェロール(0.5%)、セサモール(0.5%)、アスコルビン酸パルミチン酸エステル(0.05%)、

安定化油4； δ -トコフェロール(0.5%)、セサモール(0.5%)、アスコルビン酸パルミチン酸エステル(0.1%)、

安定化油5； δ -トコフェロール(0.5%)、セサモール(1.0%)、アスコルビン酸パルミチン酸エステル(0.05%)、

安定化油6； δ -トコフェロール(0.5%)、セサモール(1.0%)、アスコルビン酸パルミチン酸エステル(0.1%)である。

【0037】

実施例4

精製魚油2(EPA8重量%、DHA22重量%)にセサモール(1.0重量%)およびアスコルビン酸パルミチン酸エステル(0.01重量%)を添加し、安定化油7を調製した。この安定化油を実施例1と同様の保存試験を行った。図6に結果を記した。この結果から、トコフェロールが無い場合でも、セサモールおよびアスコルビン酸パルミチン酸エステルの組合せは酸素の吸収を抑制し、精製魚油の酸化安定性をおおきく向上させることがわかる。

【0038】

実施例5

濃口ゴマ油8.23gにメタノール100mlを添加し、激しく攪拌後、メタノール層からメタノールを留去し0.28gのメタノール抽出物を得た。このメタノール抽出物にはセサモールが含まれていることを、薄層クロマトグラフにて確認した(薄層;Merck社 Kieselgel 60 F254 0.25mm、展開溶媒;ヘキサン:ジエチルエーテル:酢酸=70:30:1、発色試薬;1,1-Diphenyl-2-p

icrylhydrazyl; Free Radical)。精製魚油 1 (EPA 8 重量%、DHA 22 重量%、 δ -トコフェロール 0.5 重量%添加) に得られたゴマ油メタノール抽出物 (2.0 重量%) およびアスコルビン酸パルミチン酸エステル (0.1 重量%) を添加し、安定化油 8 を調製した。この安定化油を実施例 2 と同様の保存試験を行った。図 7 に結果を記した。この結果から、ゴマ油メタノール抽出物およびアスコルビン酸パルミチン酸エステルの組合せは酸素の吸収を抑制し、精製魚油の酸化安定性を大きく向上させることがわかる。

【0039】

比較例 3

精製魚油 1 (EPA 8 重量%、DHA 22 重量%、 δ -トコフェロール 0.5 重量%添加) にアスコルビン酸 (0.1 重量%) を添加し比較油 3 を、実施例 5 のゴマ油メタノール抽出物 (2.0 重量%) を添加し比較油 4 を調製した。調製した比較油 3、4 を実施例 2 と同様の保存試験を行った。図 8 に結果を記した。この結果から、精製魚油にアスコルビン酸、ゴマ油メタノール抽出物を単独で添加しても効果は無く、実施例 6 のゴマ油メタノール抽出物、アスコルビン酸の組合せが優れていることがわかる。

【0040】

実施例 6

比較試験例 1

精製魚油 1 (EPA 8 重量%、DHA 22 重量%、 δ -トコフェロール 0.5 重量%添加) に特許文献 1 と同様に茶抽出物 (サンウーロン、株サントリー製) 0.005%、未蒸留モノグリセライド (サンソフト NO.0-30、株太陽化学製) 1.0% を添加し、比較油 5 を調製した。この比較油 5 を安定化油 6 と共に実施例 2 と同様の保存試験を 17 日間行った。図 9 に結果を記した。この結果から、セサモールとアスコルビン酸パルミチン酸エステルの組合せが特許文献 1 よりも格段に優れている事が分かる。

【0041】

比較試験例 2

精製魚油 1 (EPA 8 重量%、DHA 22 重量%、 δ -トコフェロール 0.

5重量%添加)に、効果が高いことが知られている合成酸化防止剤t-Butylhydroquinon (TBHQ)、2,6-t-Butyl-4-methylphenol (BHT)、3(2)-t-Butyl-4-hydroxyanisole (BHA)を0.02%添加し、比較油6-8を調製した。この比較油6-8を安定化油6と共に実施例2と同様の保存試験を17日間行った。図10に結果を記した。この結果から、セサモールとアスコルビン酸パルミチン酸エステルの組合せがTBHQ、BHT、BHAよりも格段に優れている事が分かる。

【0042】

【効果】

本発明により、従来の高度不飽和脂肪酸を含有する油脂より格段に酸化安定性にすぐれた油脂を提供することができる。それにより、健康目的で高度不飽和脂肪酸を食品に添加するに際し、容易に製造、保存することができ、また、添加する食品の種類、高度不飽和脂肪酸の添加量を増やすことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

実施例1の油脂の酸素吸収量を示した説明図である。

【図2】

比較例1の油脂の酸素吸収量を示した説明図である。

【図3】

実施例2の油脂の酸素吸収量を示した説明図である。

【図4】

比較例2の油脂の酸素吸収量を示した説明図である。

【図5】

実施例3の油脂の酸素吸収量を示した説明図である。

【図6】

実施例4の油脂の酸素吸収量を示した説明図である。

【図7】

実施例5の油脂の酸素吸収量を示した説明図である。

【図8】

比較例3の油脂の酸素吸収量を示した説明図である。

【図 9】

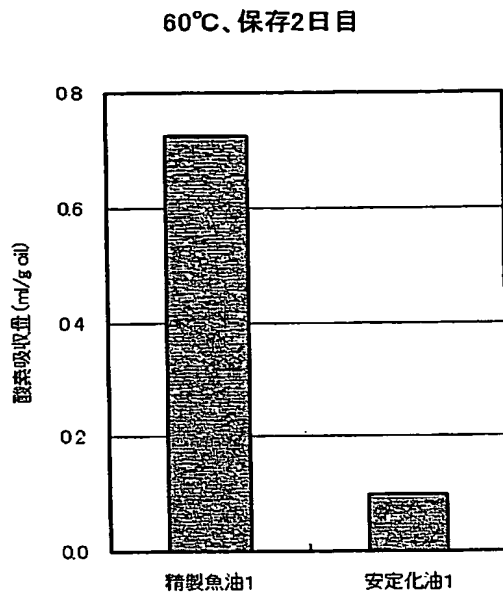
実施例 6 の比較試験例 1 の油脂の酸素吸収量を示した説明図である。

【図 10】

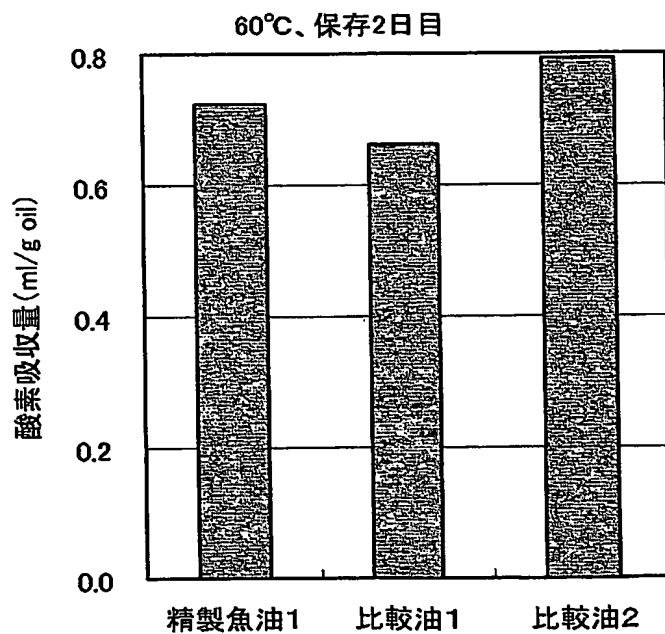
実施例 6 の比較試験例 2 の油脂の酸素吸収量を示した説明図である。

【書類名】 図面

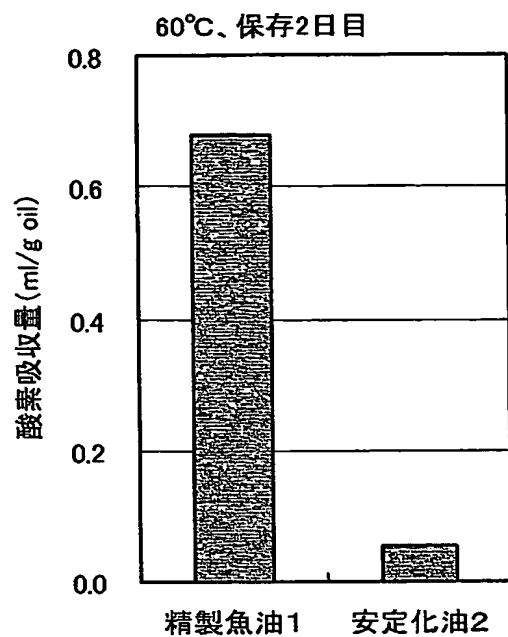
【図 1】



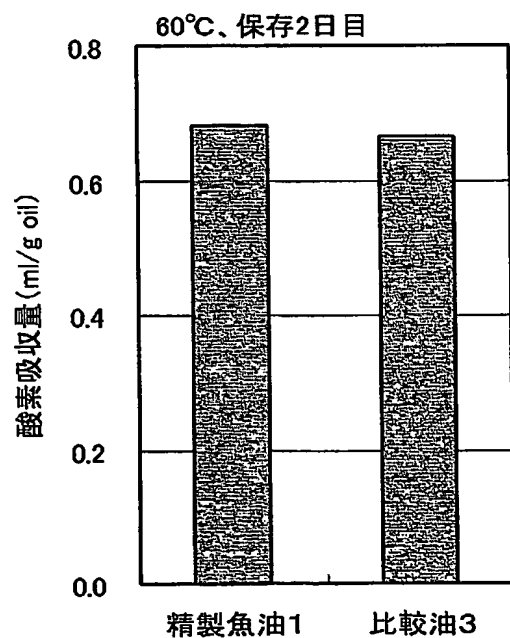
【図 2】



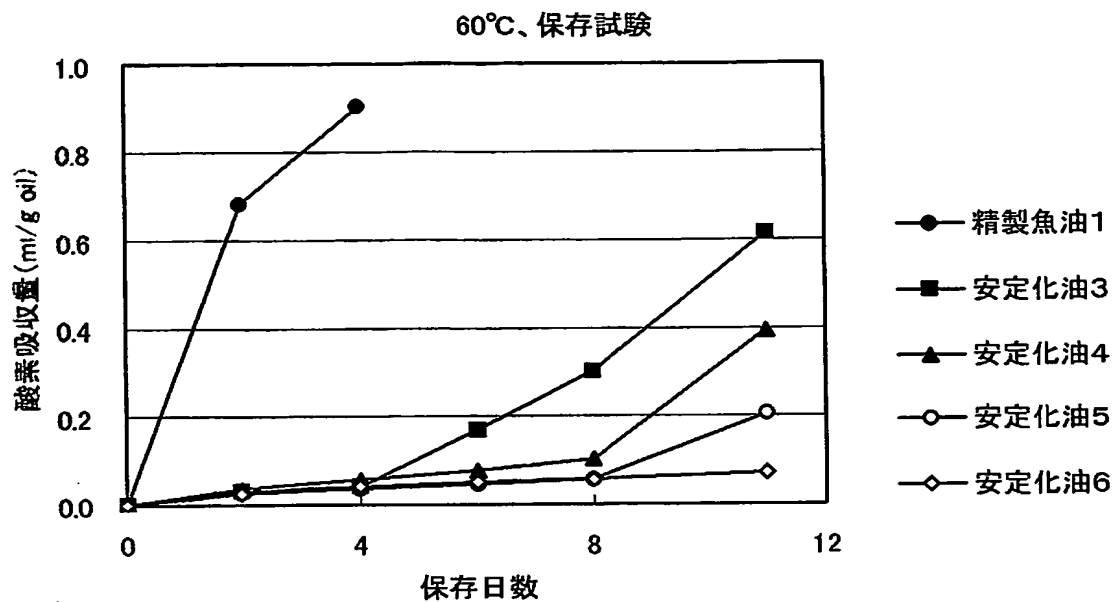
【図 3】



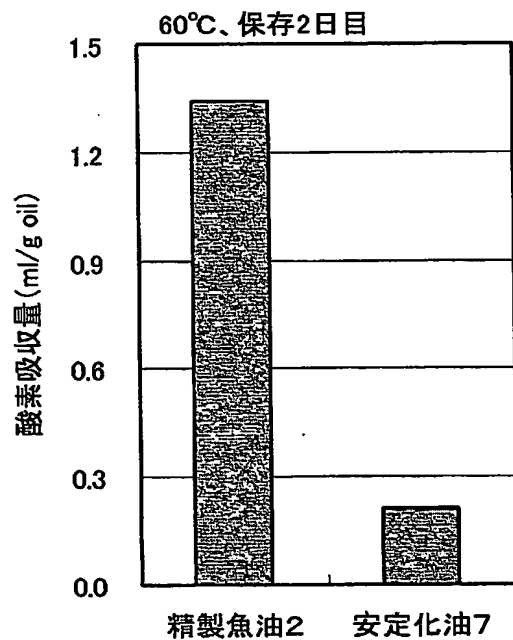
【図 4】



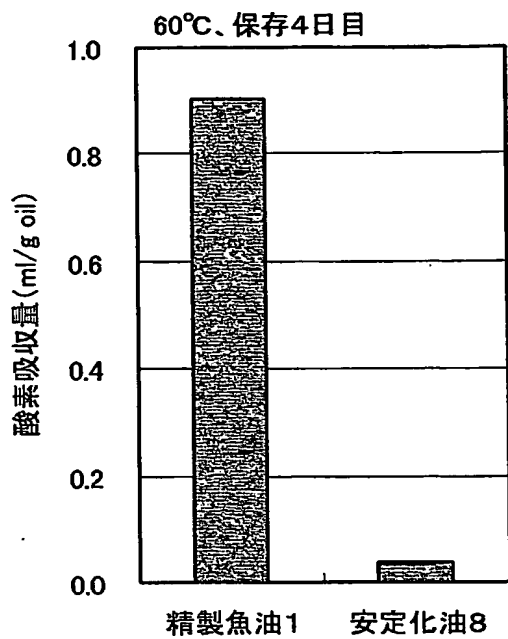
【図 5】



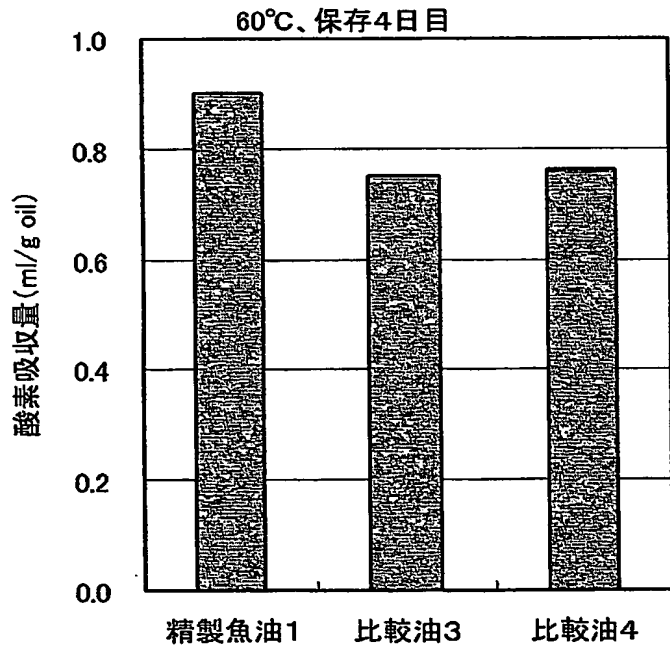
【図 6】



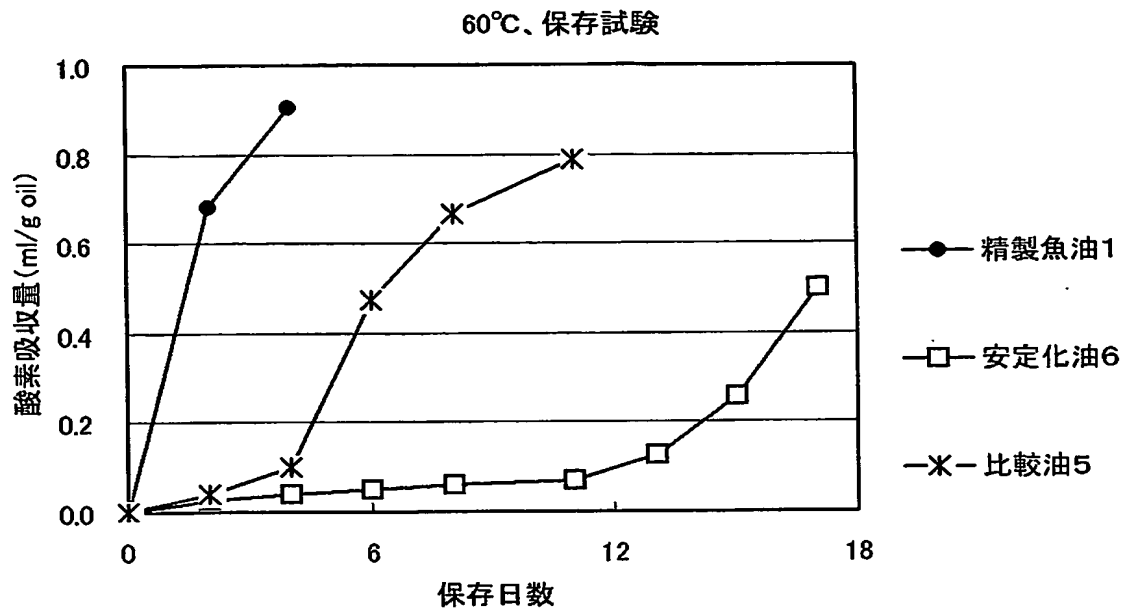
【図 7】



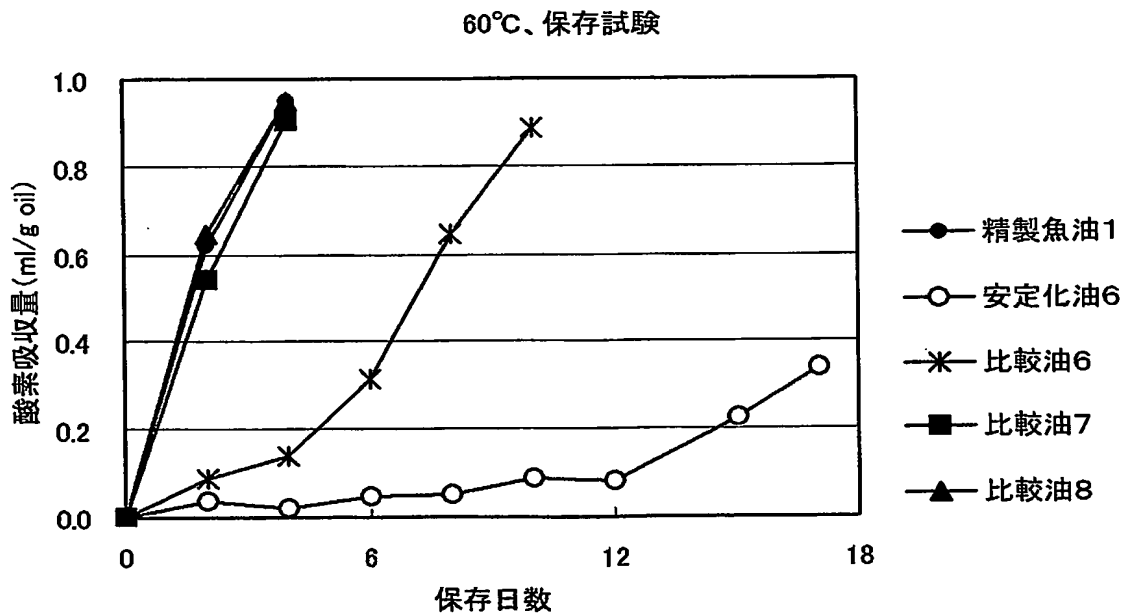
【図 8】



【図 9】



【図 10】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高度不飽和脂肪酸を多く含む油脂、例えば、魚油等の水産動物油の酸化安定性を向上させること。

【解決手段】 セサモール、ならびに、アスコルビン酸またはそのエステルを必須成分として含有する、必要に応じさらに、トコフェロールを含有する高度不飽和脂肪酸またはそのエステルの抗酸化剤。アスコルビン酸エステルはアスコルビン酸パルミテート、アスコルビン酸ステアレート of のいずれか 1 種以上を含有するものである。高度不飽和脂肪酸はエイコサペンタエン酸、ドコサヘキサエン酸のいずれか 1 種以上を含有する脂肪酸である。高度不飽和脂肪酸のエステルは高度不飽和脂肪酸を構成成分として含有するモノグリセライド、ジグリセライド、トリグリセライドのいずれかである。上記の抗酸化剤を添加することにより酸化安定性が向上された高度不飽和脂肪酸またはそのエステル、またはそれを含有する食品、特に育児用調製乳。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 3 3 9 9 0 6
受付番号	5 0 2 0 1 7 7 0 0 1 7
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 4 年 1 1 月 2 5 日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年11月22日
-------	-------------

次頁無

特願2002-339906

出願人履歴情報

識別番号

[000004189]

1. 変更年月日

1990年 8月20日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区大手町2丁目6番2号

氏 名

日本水産株式会社

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox**